Beiträge zur Kenntniss

der in den

Früchten von Phytolacca decandra

(Kermesbeeren)

enthaltenen Bestandtheile.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Franz Haverland

aus Osterburg.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Beiträge zur Kenntniss

der in den

Früchten von Phytolacca decandra

(Kermesbeeren)

enthaltenen Bestandtheile.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Franz Haverland

aus Osterburg.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Meinen theuren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0021

Vorliegende Arbeit, welche auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Hofrath Professor Dr. A. Hilger, ausgeführt wurde, verfolgt im Wesentlichen zwei Ziele:

Erstens soll dieselbe einen Beitrag liefern zur optischen und chemischen Kenntnis der in den Früchten von Phytolacca decandra enthaltenen Farbstoffe; zweitens soll versucht werden, weitere Thatsachen über die Eigenschaften und das chemische Verhalten der schon mehrfach untersuchten Phytolaccasäure und des Phytolaccins zu erhalten.

Die jüngsten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von M. Lacour Eymard[1]). Derselbe presste zur Gewinnung des Farbstoffes die Beeren aus, filtrirte den Saft, dampfte ihn bis zu einer gewissen Consistenz ein und setzte dann Alkohol hinzu, um den Farbstoff, welcher in Wasser löslich, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich war, abzuscheiden.

Bischoff[2]) zog zu demselben Zwecke frische Beeren mit Alkohol aus, versetzte den Auszug mit Bleiacetatlösung, suspendirte den gut ausgewaschenen Niederschlag in absolutem Alkohol und schied das Blei durch mehrmaligen Zusatz von Schwefelsäure ab. Der Alkohol wurde verdunstet und es blieb ein schwarzvioletter Rückstand zurück, welcher durch absoluten Alkohol in einen darin löslichen

---

1) Journal de Pharm. et de chemie, 1890, Ser. 21 und 22 pag. 243.

2) Inaug. Dissertation. Tübingen 1876.

violetten und einen darin unlöslichen rothen Farbstoff getrennt wurde.

A. Terreil[1] fand in den Beeren von Phytolacca Kaempferi und decandra das saure Kaliumsalz einer Säure. Er stellte die Säure dar, indem er die Beeren zuerst mit Alkohol von 40–45 % auszog, die alkoholische Lösung eindampfte, dann mit Alkohol von 90 % versetzte, letzteren wieder verjagte und den Rückstand mit Wasser aufnahm. Aus dieser Lösung fällte er mit Bleiacetat die Verunreinigungen aus, setzte zu dem Filtrate Bleiessig und erhielt so das Bleisalz der Säure. Nach dem Entfernen des Bleies durch Schwefelwasserstoff gewann er die freie Säure als ein durchscheinendes, gelbbraunes, nicht zerfliessliches Gummi, welches durch Schwefelsäure oder Salzsäure gallertartig abgeschieden wurde. Es war in Alkalien und Ammoniak lölich, reduzirte Silberlösung und gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelben Niederschlag.

Eduard Preston[2]) stellte das Phytolaccin aus der Wurzel dar, indem er eine starke Abkochung derselben mit Bleiessig versetzte, aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei abschied und die vom ausgefällten Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eindampfte; dann fügte er ein gleiches Volumen gesättigter Alaunlösung und Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu und brachte das Ganze zur Trockene. Der gepulverte Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt, aus welchem sich beim Verdunsten eine gelbliche, aus kleinen Krystallen bestehende Masse

---

1) Americ. Journal of Pharm. 1881/82 pag. 597; Jahresberichte Bekurts 1881/82 pag. 114; Husemann pag. 531; Berichte der chem. Gesellschaft 1880 pag. 2428; Compt. rend. XCI pag. 856.

2) Jahresberichte Bekurts 1883 und 84 pag. 141; Americ. Journal of Pharm. 56 pag. 567; Archiv der Pharmacie 1885 pag. 237; Pharm. Zeitung 1883 Nr. 104; 1884 Nr. 105.

ausschied. Nach dem Entfärben mit Thierkohle erhielt Preston durch Umkrystallisiren das Phytolaccin als ein ziemlich farbloses, in Alkohol lösliches, in Wasser wenig lösliches und in Aether und Chloroform unlösliches Produkt. In wässeriger Lösung gab es mit Phosphormolybdänsäure, Tannin, Goldchlorid und Kaliumquecksilberjodid Niederschläge. Salpetersäure und Schwefelsäure lösten die Krystalle ohne Färbung. Preston bestätigt die Versuche von Cramer und Pape.

Claussen[1]) stellte Phytolaccin aus den Samen dar, indem er dieselben im zerkleinerten Zustande mit Alkohol auszog, darauf denselben verjagte, das Extrat mit Petroleumaether erschöpfte und den Rückstand mit Chloroform oder Aether behandelte. Aus letzteren Lösungsmitteln schied sich das Phytolaccin beim Verdunsten aus. Es bildete seidenglänzende Krystalle, war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform und frei von Stickstoff.

Ueber die Anwendung der Pflanze ist zu bemerken, dass die Beeren und Wurzel in früheren Zeiten viel zu Heilzwecken gebraucht wurden, wobei nicht selten Vergiftungserscheinungen vorgekommen sein sollen[2]). Jetzt wird der Saft der Beeren in Italien und Spanien zum Färben des Weines benutzt. Wie M. Lacour Eymard mittheilt, bleibt in den Weinbergen ein bestimmter Platz für den Anbau von Hollunder und Phytolacca reservirt.

---

1) Husemann-Hilger pag. 531; Journal of Pharm. und chim. 5. 3 pag. 282.

2) Bekurts Jahresberichte 1874 pag. 26; 1875 pag. 496; 1876 pag. 183; 1880 pag. 266.

I. Der Farbstoff der Beeren.

Zur Darstellung der Farbstoffe wurden fünf bis sechs Kilogramm der Beeren, nachdem sie sorgfältig von den Samen befreit waren, mit vier Liter Alkohol von 96 % vierzehn Tage lang stehen gelassen und dann der Bodensatz abfiltrirt. Das Filtrat enthielt die Farbstoffe. Auf Zusatz von dem doppelten Volumen Alkohol und nach zwölfstündigem Stehen fiel ein Theil des Farbstoffes (Niederschlag A) aus; der andere blieb in Lösung (Lösung A). Der Niederschlag A enthielt zum grössten Theil den violetten, die Lösung A den rothen und kleine Mengen des violetten Farbstoffes.

Zur Trennung der in der Lösung A enthaltenen Farbstoffe wurde dieselbe mit Aether versetzt, wobei der gesammte Farbstoff ausfiel. Aus der Lösung des Niederschlages in wenig Wasser fällte Alkohol den violetten Farbstoff (Niederschlag B) vollständig, während der rothe Farbstoff gelöst blieb (Lösung B). Um nun die vereinigten Niederschläge A und B von den anhängenden Resten des rothen Farbstoffes zu befreien, wurden dieselben mit wenig Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Alkohol der violette Farbstoff abgeschieden, während die Flüssigkeit (Lösung C) roth gefärbt blieb. Der violette Farbstoff wurde zur weiteren Reinigung abwechselnd in wenig Wasser gelöst und mit neuen Mengen Alkohol, welcher sich anfangs noch roth färbte (Lösung D), ausgefällt. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis der Alkohol nicht mehr gefärbt erschien. Nach dem Trocknen

des so gewonnenen Farbstoffes bei 80° Cels. bildete derselbe eine schwarzviolette amorphe Masse. Nachdem aus den vereinigten Lösungen B, C und D durch einen Ueberschuss von Aether der gesamte Farbstoff ausgefällt war, blieb nach mehrmaligem Auflösen des Niederschlags in verdünntem Alkohol und Abscheiden mit Aether und schliesslichem Trocknen im Wasserstoffstrom der Farbstoff als rothbraune amorphe Masse zurück. Auf diese Weise wurde ein in Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher violetter und ein in Wasser und Alkohol löslicher rother Farbstoff erhalten, welch letzterer im Verhältniss zum violetten Farbstoff nur in sehr geringer Menge in den Beeren sich vorfand. Beide Farbstoffe waren in Methyl- und Amylalkohol, absolutem Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Bischoff erhielt ebenfalls einen violetten und einen rothen Farbstoff, deren Löslichkeitsverhältnisse auffallender Weise die umgekehrten waren.

Optische Untersuchung der Farbstoffe.

Die optischen Untersuchungen wurden im physikalischen Institut zu Erlangen unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann ausgeführt. Zu den folgenden Beobachtungen diente ein Spectralapparat, mit einem leichtbeweglichen Schlittenapparat versehen. Bei Anwendung dieser Vorrichtung ist man in der Lage, verschiedene Flüssigkeiten in rascher Aufeinanderfolge untersuchen zu können, wodurch ein besserer Vergleich verschiedener Spectren ermöglicht wird.

Die Scala des Apparates enthielt fünfhundert Theilstriche und wurde nach Justirung des Apparates die Natriumlinie auf Hundert eingestellt. Die Kurve der Wellenlängen wurde nach Linienspectren gezeichnet, wobei die Angstroem'schen Wellenlängen als Norm dienten. Die Lage der Linien bei dem Apparate war folgende:

Scalentheile		Wellenlänge in $\mu\mu$	Fraunhofer'sche Linien Scalentheil		Scalentheil	
K α	20	770	A	20	D	100
Li	55	670,5	α	40	E	151
Na	100	589	B	60	b	162
Tl	148	535	C	74	F	199
Sr	245	461			G	296
K β	360	404				

Die Dicke der durchstrahlten Schicht betrug 4 Millimeter.

Wie Bischoff nachgewiesen hat, treten bei Minimalabsorption die beiden charakteristischen Streifen im Grün durch Zusatz von Säure deutlicher hervor, während bei Maximalabsorption dieselben in ein kontinuirliches Band zusammenfliessen Beide Erscheinungen traten bei dem violetten Farbstoff ohne Zusatz von Säure stark hervor. Die Untersuchungen wurden bei Maximalabsorption vorgenommen, und als Lösungsmittel des Farbstoffes wurde gewöhnlich Wasser angewandt.

Zuerst wurde eine wässerige Lösung des reinen Saftes der Beeren, nachdem dieselbe soweit mit Wasser verdünnt war, dass ihre Farbintensität einer dreissigprozentigen Kobaltnitratlösung etwa gleichkam, untersucht. Zum Einstellen der Lösung diente ein Colorimeter von Wolf. Die Flüssigkeit zeigte zwischen den Theilstrichen 90—190 vollständige Absorption, während von da ab die Strahlen schwach durchgelassen wurden. Auf Zusatz eines Tropfen Ammoniak traten die grünen und blauen Strahlen zwischen den Theilstrichen 162 und 250 allmälig hervor. Bei der Einwirkung von mehr Ammoniak kamen die grünen, gelben, orangefarbigen und rothen Strahlen mehr zum Vorschein, während die Strahlen zwischen den Theilstrichen 200 und 500 schwach absorbirt wurden. Ein Tropfen Schwefelsäure erzeugte dasselbe Spectrum wie ein Tropfen Ammoniak.

Der ursprüngliche alkoholische Auszug, welcher mit Alkohol und Wasser soweit verdünnt war, dass er in seiner Farbintensität einer dreissigprozentigen Cobaltnitratlösung etwa gleichkam, zeigte vom Theilstrich 90 bis 260 vollständige Absorption und liess von da ab die blauen und violetten Strahlen etwas durch. Bei der Einwirkung von einem Tropfen Ammoniak trat stärkere Absorption ein, nur zwischen den Theilstrichen 40 und 75 wurden die orangefarbigen Strahlen und vom Theilstrich 260 ab die blauen und violetten Strahlen durchgelassen; ebenso verhielt sich die Lösung auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure. Auf Zusatz von mehr Ammoniak trat zwischen den Theilstrichen 200 und 500 vollständige Absorption ein.

Um den violetten Farbstoff zu untersuchen, wurden Lösungen von bestimmtem Prozentgehalt dargestellt:

Eine wässrige Lösung 1 : 100 zeigte vollständige Absorption des Spectrums mit Ausnahme des Theiles zwischen den Theilstrichen 50 bis 80. Auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak traten die Strahlen zwischen den Theilstrichen 150 bis 225 allmälig hervor. Ein Tropfen Schwefelsäure veränderte das Spectrum der reinen Farbstofflösung wenig.

Eine wässrige Lösung 1 : 500 zeigte noch vollständige Absorption innerhalb der Theilstriche 125 bis 190, während die blauen bis violetten Strahlen ziemlich stark durchgelassen wurden. Bei der Einwirkung von einem Tropfen Ammoniak trat innerhalb der Theilstriche 125 bis 250 allmälige Auflösung des Spectrums ein, während die Strahlen vom Theilstrich 250 bis 500 absorbirt wurden. Auf Zusatz von wenig Schwefelsäure trat die Absorption im Grün stärker hervor, während die blauen und violetten Strahlen mehr durchgelassen wurden.

Eine wässrige Lösung 1 : 1000 zeigte nur noch Absorption im Grün vom Theilstrich 120 bis 190. Auf Zusatz von

wenig Ammoniak wurde die Absorption geschwächt resp. das Spektrum aufgelöst, dagegen trat schwache Absorption vom Theilstrich 300 an ein. Bei der Einwirkung von einem Tropfen Schwefelsäure verhielt es sich umgekehrt; im Grün trat Absorption ein, während die blauen und violetten Strahlen fast gar nicht absorbirt wurden.

Der rothe Farbstoff, welcher soweit mit Wasser verdünnt war, dass er in seiner Farbintensität einer dreissigprozentigen Cobaltnitratlösung gleichkam, zeigte das charakteristische Band nicht mehr und auf Zusatz von Ammoniak oder Schwefelsäure trat wenig Aenderung der Spectren ein.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass bei der Behandlung mit Ammoniak das charakteristische Band im Grün verschwindet und die orangefarbigen, gelben, grünen und ein Theil der blauen Strahlen deutlich hervortreten, während bei der Einwirkung von Schwefelsäure das Band und die blauen bis violetten Strahlen deutlicher sichtbar werden.

Chemische Charakteristik der Farbstoffe.

A. Der violette Farbstoff.

Zu den folgenden Versuchen diente eine wässrige Lösung des Farbstoffes im Verhältniss 1 : 50. In derselben erzeugte Schwefelsäure und Salzsäure eine intensivere Färbung; ebenso verhielt sich bei geringem Zusatze Salpetersäure, welche in grösserer Menge hinzugefügt entfärbend wirkte.

Vorsichtiger Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge bewirkte gleichfalls eine intensivere Färbung, bei Anwendung grösserer Mengen färbte sich die Lösung erst braunroth, dann grünlichgelb. Bei Zusatz von wenig Ammoniak oder Kalilauge und folgender Verdünnung mit Wasser trat ebenfalls die grünlichgelbe Färbung hervor.

Kalk- oder Barytwasser erzeugte zuerst eine bräunlichgelbe Färbung, bei längerer Einwirkung ging dieselbe in gelb über, und die Flüssigkeit trübte sich durch Ausscheidung eines feinen Niederschlages.

Ammoniummolybdat erzeugte anfangs eine intensive Färbung neben einem geringen Niederschlag, bei weiterem Zusatz des Reagens entfärbte sich die Lösung innerhalb 24 Stunden.

Bleiacetat oder basisch Bleiacetat fällte sämmtlichen Farbstoff als braunrothen Niederschlag aus.

Zink und Salzsäure entfärbten die Lösung nach einiger Zeit.

Silbernitrat ertheilte der Lösung zunächst eine braunrothe Farbe, später entstand ein feiner Niederschlag.

Aluminium-, Blei- oder Eisenhydroxyd fällte den Farbstoff aus seinen Lösungen.

Quecksilberoxyd schied einen Theil des Farbstoffes aus.

B. Der rothe Farbstoff.

Der rothe Farbstoff reagirt mit Schwefelsäure oder Salzsäure in ähnlicher Weise wie der violette unter Eintritt lebhafter Färbung mit einem Stich ins Violette.

Ammoniak oder Kalilauge bewirkte eine hellbraune Färbung, welche nach längerer Zeit in grünlichgelb überging.

Kalk- oder Barytwasser wirkte genau wie beim violetten Farbstoff.

Ammoniummolybdat brachte anfangs eine intensive Färbung mit einem Stich ins Violette hervor, grössere Mengen entfärbten die Lösung innerhalb 24 Stunden.

Bleiacetat oder basisch Bleiacetat verhielt sich ebenso wie beim violetten Farbstoff.

Zink und Salzsäure entfärbten die Lösung rasch.

Silbernitrat war zuerst ohne Einwirkung, nachher entstand ein braunrother Niederschlag.

Aluminium-, Blei- oder Eisenhydroxyd fällte den Farbstoff aus den Lösungen.

Quecksilberoxyd verhielt sich genau wie beim violetten Farbstoff.

Schon bei kurzem Stehen der wässrigen Lösung des rothen Farbstoffes machte sich eine Farbenveränderung bemerkbar. Die rothe Farbe ging in eine rothbraune, schliesslich in eine gelbe über.

Der violette Farbstoff, welcher nicht frei von Mineralbestandtheilen hergestellt werden konnte, enthielt, wie bereits Bischoff[1]) nachgewiesen hat, Stickstoff.

I. 0,256 Gramm des Farbstoffes lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd (nach Abzug der Asche) 0,105 Gramm Wasser gleich 6,61 % Wasserstoff und 0,322 Gramm CO^2 gleich 49,63 % Kohlenstoff.

II. 0,20275 Gramm des Farbstoffes lieferten bei der Elementaranalyse 0,081 Gramm Wasser gleich 6,43 % Wasserstoff und 0,256 Gramm CO^2 gleich 49,85 % Kohlenstoff.

III. 0,271 Gramm der Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 8° Cels. und 735 mm Barometerstand 12 ccm Stickstoff gleich 7,05 % Stickstoff.

IV. 0,214 Gramm der Substanz lieferten bei 9° Cels. und 735 mm Barometerstand 9 ccm Stickstoff gleich 7,02 % Stickstoff.

	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
C	49,63	49,85	—	—
H	6,61	6,43	—	—
O	36,71	36,72	—	—
N	—	—	7,05	7,02.

1) Inaug.-Dissertation. Tübingen 1876.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Vier bis fünf Gramm des fein gepulverten Farbstoffes wurden mit dreihundert Gramm Wasser, dem anderthalb Gramm Schwefelsäure zugesetzt waren, einige Tage am Rückflusskühler gekocht, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden braunen Niederschlages stattfand. Aus der klar filtrirten Lösung wurde die Schwefelsäure durch Zusatz der berechneten Menge Barytwasser entfernt.

Die filtrirte Lösung zeigte nach der Entfärbung mit Thierkohle und Eindampfen bis zu 300 ccm im Polarisationsapparat keine Ablenkung; dagegen bewirkte die auf 50 ccm eingeengte Lösung eine Rechtsdrehung von 20 Minuten. Die farblose Lösung, welche ammoniakalische Silberlösung reduzirte und mit Phenylhydrazin ein Glukosazon bildete, dessen Schmelzpunkt bei 192° Cels. lag, wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Kohlehydrat mit Aether gefällt. Aus der wässrigen Lösung des letzteren wurde durch Phenylhydrazin dasselbe Glukosazon wie oben vom Schmelzpunkt 192 erhalten.

Eine Schmelze mit Aetzkali führte zu keinem Resultate. Die anfänglich gelbe Farbe der Schmelze verwandelte sich zuletzt in eine grüne.

Einwirkung von Zinkstaub.

In den engen Theil eines am Ende zugeschmolzenen Glasrohres wurde reiner Zinkstaub gebracht, davor vier bis fünf Gramm des Farbstoffes, innig mit Zinkstaub gemischt, und hierauf wieder reiner Zinkstaub hinzugefügt. Der vordere Theil des Rohres blieb frei. Zum Auffangen der Destillationsprodukte dienten zwei vorgelegte Peligotröhren mit Eiskühlung. Beim langsamen Erhitzen trat ein acetonähnlicher Geruch auf, bei stärkerem Erhitzen dagegen

setzten sich im freigelassenen Theil des Rohres grünlichgelbe Tropfen ab, welche so gut wie möglich durch Ausspülen mit Alkohol entfernt wurden. Nach dem Auskochen des Zinkstaubes mit Alkohol zeigte die Lösung eine grünlichrothe Fluorescenz. Der grösste Theil des Alkohols wurde verjagt, die konzentrirte Lösung filtrirt und mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, worauf sich sofort Krystalle ausschieden. Letztere, auf ein Platinblech gebracht und langsam erhitzt, verpufften. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag über dem Siedepunkte des Quecksilbers; bei 246° C. färbten sich die Krystalle dunkler.

II. Das Fruchtfleisch der Beeren.

Fünfundzwanzig Kilogramm der reifen Beeren wurden fast vollständig von den Samen befreit und das erhaltene Produkt auf dem Wasserbade zu einem dicken Brei eingeengt, der, mit grobkörnigem Quarzsande gemischt, alsdann zur Trockene verdampft wurde. Dabei trat ein starker Geruch nach Essigsäure auf. Um die grösste Menge der Fettsubstanzen zu entfernen, wurde der gepulverte Rückstand mit Aether extrahirt, dann wieder eingetrocknet und mit Alkohol vollständig ausgezogen. Die Hauptmenge des Alkohols wurde abdestillirt und die letzten Spuren auf dem Wasserbade verjagt. Nachdem das so gewonnene alkoholische Extrakt mehrmals mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeiten vereinigt waren, konnten die Verunreinigungen durch eine genügende Menge Bleiacetat gefällt werden. Zu dem Filtrate wurde dann solange eine Lösung von basischem Bleiacetat hinzugefügt, als noch eine Fällung entstand. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen und aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff fortgeschafft. Nach dem Neutralisiren der Essigsäure mit Natronlauge und Ver-

dampfen der Lösung zur Trockene, zuletzt unter Anwendung von Quarzsand, wurde der Rückstand mit Methylalkohol ausgezogen, das Lösungsmittel verjagt und die erhaltene Substanz mit Wasser aufgenommen. Die mit Thierkohle entfärbte Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung reduzirte, zeigte nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen, in den Polarisationsapparat gebracht, eine Rechtsdrehung von 1° 24′. Auf Zusatz von Phenylhydracin schied sich ein Glukosazon ab, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 203° Cels. lag. Zwanzig ccm der Lösung gaben vor und nach der Inversion mit 60 ccm Fehling'scher Lösung gekocht denselben Zuckergehalt an. Nach dem Schmelzpunkt der Phenylhydrazinverbindung und dem Drehungsvermögen musste man annehmen, dass Lactose in der Lösung vorhanden war.

Zu dem erhaltenen Bleiniederschlage, welcher in wenig Wasser suspendirt war, wurde eine konzentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron hinzugesetzt und längere Zeit gekocht, bis sich alles Blei in schwefelsaures Blei umgewandelt hatte. Nach Entfernung des letzteren wurde die Flüssigkeit zur Trockene eingedampft und die Masse mit Alkohol extrahirt. Aus der konzentrirten alkoholischen Lösung, welche eine dickflüssige gelbbraune Masse darstellte, schieden sich trotz tagelanger Aufbewahrung im Exsicator keine Krystalle von Phytolaccasäure aus. Neben letzterer waren noch Weinsäure in geringen Mengen und Citronensäure vorhanden, welche durch folgende Versuche nachgewiesen wurden.

Eine wässrige Lösung der gelbbraunen Masse wurde mit Calciumacetat und Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Dabei entstand ein Niederschlag, welcher von der Flüssigkeit getrennt wurde. Aus dem Filtrate schied sich beim Kochen ein starker Niederschlag aus, der

beim Erkalten wieder in Lösung ging; also ganz das Verhalten des citronensauren Kalks. Der aus der ursprünglichen Lösung durch Kalkwasser gefällte Niederschlag war in Essigsäure löslich, fiel aber bei Zusatz von Kalkwasser wieder aus; also zweifellos weinsaurer Kalk.

Um die Phytolaccasäure rein zu erhalten, wurde die gelbbraune Masse in Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt war, aufgelöst, durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure wieder ausgefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Nach mehrmaligem Wiederholen der Operation war der Niederschlag hellgelb gefärbt. Letzterer wurde in Alkohol gelöst und durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten des Alkohols fiel eine gelblich weisse Masse von Phytolaccasäure aus, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Dieselbe ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aceton und alkalischem Wasser; unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ameisensäure, Aether und Benzol, reduzirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung und ist frei von Stickstoff. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 201° Cels.

Die von der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführten Elementaranalysen ergaben Folgendes:

I. 0,13875 Gramm der Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,106 Gramm Wasser gleich 8,48% Wasserstoff und 0,3175 Gramm CO^2 gleich 62,4% Kohlenstoff.

II. 0,121 Gramm der Substanz gaben bei der in gleicher Weise ausgeführten Elementaranalyse 0,092 Gramm Wasser gleich 8,44% Wasserstoff und 0,27625 Gramm CO^2 gleich 62,26% Kohlenstoff. Im Mittel

C . 62,335%
H . 8,46 %
O . 29,205%.

Die empirische Formel aus diesen Resultaten ist C 2,90; H 4,7; O 1; demnach ist das Molekulargewicht dieser Zusammensetzung 55,5.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur in Lösungen, gab anstatt einer Temperaturerniedrigung eine Erhöhung von 0,02° Cels. Als Lösungsmittel diente Eisessig. Die Einwirkung der Säure auf Kupfer-, Eisen- und Zinkhydrooxyd führte auch bei mehrstündigem Kochen keine Lösung der Hydroxyde herbei. Das einzige schwerlösliche Salz, welches ich erhielt, war das Bleisalz; dasselbe wurde schon bei der Darstellung der Säure verwandt.

Eine Lösung der Säure in verdünntem Alkohol wurde mit einer alkoholischen Lösung von basischem Bleiacetat versetzt, wobei sich nach kurzem Einwirken das Bleisalz abschied. Nachdem dasselbe gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet war, wurde das Blei als schwefelsaures Blei bestimmt.

0,0585 Gramm der Phytolaccasäure gaben bei der Analyse 0,026 Gramm schwefelsaures Blei gleich 0,017 Gramm metallischem Blei. Ein Gramm Phytolaccasäure bindet demnach 0,302 Gramm Blei, oder in Prozenten 23,19 % Blei.

Da sich die Phytolaccasäure sehr leicht in alkalischem Wasser löste, so wurde diese Eigenschaft benutzt, um sie mit Einhundertstel Normal-Kalilauge zu titriren. Zu 0,102 Gramm der Phytolaccasäure, welche ich mit einigen Tropfen Alkohol übergoss, wurden fünfzig ccm Wasser und etwas Phenolphtalein als Indicator hinzugefügt. 27,3 ccm Kalilauge sättigten die angewendete Menge der Phytolaccasäure. Nachdem noch 22,7 ccm Kalilauge hinzugesetzt waren und dieselben einige Stunden eingewirkt hatten, wurde die überschüssige Kalilauge mit Einhundertstel Normal-Salzsäure zurücktitrirt, wozu ebenfalls 22,7 ccm Salzsäure erforderlich waren.

Es gebrauchten nach dieser Titration 0,102 Gramm Phytolaccasäure 0,01528 Gramm Kaliumhydrooxyd oder in Procenten 9,94% Kalium.

Eine bestimmte Thatsache über die Molekulargrösse der sogenannten Phytolaccasäure festzustellen, ist auf Grund vorliegender Versuche nicht berechtigt. Es ist vielmehr überhaupt fraglich, ob hier eine Carbonsäure vorliegt, oder ob nicht diese Phytolaccasäure mehr den Charakter eines Anhydrides hat. Eigenthümlich und gegen letztere Ansicht sprechend ist wieder die reduzirende Wirkung gegen Silber- und Kupfersalze.

III. Die Samen der Phytolacca decandra.

Die zerkleinerten Samen wurden solange mit heissem Petroleumäther ausgezogen, bis sie an letzteren nichts mehr abgaben. Nachdem die Auszüge, bei denen sich während des Erkaltens Krystalle in Form von glänzenden Täfelchen ausgeschieden hatten, von denselben befreit waren, wurden sie vereinigt und der Petroleumäther abdestillirt. Das flüssige Extract war von grüner Farbe und färbte ein mit Aether befeuchtetes blaues Lakmuspapier roth. In der Annahme, dass die bei der Bereitung des Extraktes ausgeschiedenen Krystalle Cholesterin seien, wurde zu einer Lösung derselben in Chloroform Schwefelsäure hinzugefügt. Dabei färbte sich die Lösung tiefroth, während die Schwefelsäure grünlichgelb fluorescirte. Ein Tropfen konzentrirter Schwefelsäure erzeugte in einer Mischung der Krystalle mit wenig Essigsäureanhydrid eine tiefrothe Färbung. Geringe Mengen der Substanz mit conc. Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, färbten sich gelb, nach Zusatz von Ammoniak gelbroth. Aus diesen Reaktionen geht unzweifelhaft hervor, dass die Krystalle aus Cholesterin resp. einem Ester desselben bestanden. Zur weiteren Charakterisirung der vorliegenden Verbindung

wurde dieselbe längere Zeit mit einer fünfprozentigen alkoholischen Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung zur Trockene eingedampft und die Masse im Soxhletapparat mit Aether, welcher beim Verdunsten das Cholesterin hinterliess, extrahirt. In der wässrigen Lösung des in Aether unlöslichen Rückstandes gab verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss keine Ausscheidung von organischen Säuren; ein Beweis, dass das Cholesterin sich als solches und nicht als Säureester in den fraglichen Krystallen vorfand. Das erhaltene Cholesterin wurde mit Thierkohle entfärbt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt desselben lag alsdann bei 287°. Die von den bei 100° getrockneten Krystallen ausgeführten Elementaranalysen ergaben:

I. 0,113 Gramm der Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,102 Gramm Wasser, gleich 10,02% Wasserstoff und 0,3185 Gramm CO^2 gleich 76,87% Kohlenstoff.

II. 0,146 Gramm der Substanz gaben 0,1305 Gramm Wasser gleich 10,00% Wasserstoff und 0,412 Gramm CO^2 gleich 76,97% Kohlenstoff.

Da die durch die Elementaranalyse erhaltenen Resultate nahe mit der Formel $C^{26}H^{44}O^3$ übereinstimmen, können wir diesen Körper als Cholesterin, welches im Molekül wahrscheinlich drei Hydroxylgruppen enthält, ansprechen. Die Formel $C^{26}H^{44}O^3$

verlangt	gefunden	
	I	II
C 77,22%	C 76,87%	76,97%
H 10,89%	H 10,02%	10,00%.

Fünfhundert Gramm des sauerreagirenden Extraktes wurden soweit mit einer Mischung von neun Theilen Aether und einem Theil Alkohol verdünnt, dass es dünnflüssig war. Nach Zusatz von etwas Phenolphtalein zu der

Extraktlösung gebrauchte dieselbe 108 ccm alkoholische Normalkalilauge zur Sättigung; ein Beweis, dass freie Fettsäuren zugegen waren. Das vom Aether und Alkohol befreite Extrakt wurde mit der doppelten Menge Aceton versetzt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf sich eine gelblichweisse Masse abschied, welche mit einer fünfprozentigen alkoholischen Aetzkalilösung verseift wurde. Gegen Ende der Operation wurde Kohlensäure eingeleitet, um die Wirkung des überschüssigen Aetzkali aufzuheben, worauf die Masse, mit grobkörnigem Quarzsande gemischt, zur Trockene eingedampft und im Soxhletapparat mit Petroleumäther ausgezogen wurde. Letzterer hinterliess beim Verdunsten keinen Rückstand; ein Beweis, dass weder Alkohole noch Kohlenwasserstoffe zugegen waren. Nach dem Auflösen der Seifen im Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, und Entfernung des Quarzsandes wurde zu dem Filtrate behufs Abscheidung der Säure Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion gegeben. Auf der Oberfläche des Wassers erstarrten die Fettsäuren, welche sich mechanisch von der Flüssigkeit trennen und mit Fliesspapier von dem anhaftenden Wasser befreien liessen. Die Säuren wurden in Aether gelöst und, um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen, mit Wasser nochmals ausgeschüttelt, alsdann der Aether verdunstet und die Fettsäuren bei 50—60° Cels. getrocknet. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol erscheinen dieselben ziemlich weiss. Die so gewonnenen Fettsäuren wurden in Hundert Gramm Alkohol, dem zehn Gramm Wasser zugesetzt waren, aufgelöst und mit einer gesättigten alkoholischen (10 Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) Baryumacetatlösung bei einer Temperatur von 50° gefällt. Wegen Mangels an Material konnten keine partiellen Fällungen ausgeführt werden. Hierauf wurde der fettsaure Baryt abfiltrirt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und

bei 60° getrocknet. Eine abgewogene Menge diente nach dem Glühen im Platintiegel und Versetzen des Rückstandes mit Schwefelsäure zur Baryumbestimmung. Die von dem bei 60° getrockneten fettsauren Baryt ausgeführten Bestimmungen ergaben:

I. 0,3525 Gramm fettsauren Baryts gaben 0,1085 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Prozentgehalt von 17,96 % Baryum.

II. 0,256 Gramm fettsauren Baryts gaben 0,07875 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Baryumgehalt von 18,09 %.

Nach dem Prozentgehalt an, durch die Fettsäuren gebundenes, Baryum konnte man auf Arachinsäure schliessen, da dieselbe auf zwei Moleküle 18,05 % Baryum verlangt. Eine Schmelzpunktbestimmung konnte nicht ausgeführt werden. Nachdem der Petroleumätherauszug von dem Aceton durch Destillation befreit war, wurde derselbe mit einer fünfprozentigen alkoholischen Aetzkalilösung verseift. Die Verseifung war nach einigen Tagen vollendet, und um das Produkt vor der weiteren Einwirkung des Aetzkalis zu schützen, wurde in die, mit Alkohol und Wasser verdünnte, Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet. Die erhaltene Seife wurde durch Zusatz von Chlornatrium in eine Natronseife verwandelt und unter Zusatz von etwas grobkörnigem Quarzsand getrocknet. Nach Lösung der Seife in Wasser und Entfernung des Quarzsandes wurde dem Filtrate Salzsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt, worauf sich die freien Fettsäuren als eine braune Schicht ausschieden. Die darunterstehende Flüssigkeit wurde auf Glycerin geprüft.

Zu diesem Zwecke wurde die Lösung mit Natronlauge neutralisirt, dann bei mässiger Wärme eingedampft und der Trockenrückstand mit einem Gemisch von zwei Volumentheilen Alkohol und einem Volumentheil Aether extrahirt. Die Flüssigkeit wurde vorsichtig eingeengt und

mit saurem schwefligsaurem Kali im Reagensglase erhitzt, wobei der Geruch nach Acrolein auftrat; ein Beweis, dass Glycerin zugegen war.

Nachdem die abgeschiedenen freien Fettsäuren in Aether gelöst und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt waren, wurde der Aether auf dem Wasserbade verjagt. In der Annahme, dass Oelsäure oder andere ungesättigte Säuren zugegen sein könnten, wurden sämmtliche Säuren mit einer gesättigten alkoholischen Bleiacetatlösung (10 Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) gefällt; der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet und mit Aether am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, wobei der grössere Theil des Niederschlages mit brauner Farbe in Lösung ging; ein Beweis, dass sowohl gesättigte als auch ungesättigte Säuren in den Samen enthalten waren.

Der ungelöste Theil des fettsauren Bleies wurde abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen, getrocknet, in Wasser suspendirt und Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt. Die freien Fettsäuren schieden sich als bräunlich gefärbte Massen ab. Nachdem das anhaftende Wasser mit Fliesspapier beseitigt war, wurden die Säuren in Aether gelöst, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und der Aether wieder verjagt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erschienen die Säuren ziemlich farblos. Nach dem Auflösen der Säuren in hundert Gramm Alkohol und zehn Gramm Wasser wurden mit einer gesättigten alkoholischen (10 Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) Baryumacetatlösung bei einer Temperatur von 50—60° partielle Fällungen vorgenommen.

Auf Zusatz von 25 ccm Baryumacetatlösung setzte sich bei der ersten Fällung das entstandene fettsaure Baryum langsam ab, welches, auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und bei 60° getrocknet wurde. Die von dem bei 60° getrockneten fettsauren Baryt ausgeführten Bestimmungen ergaben:

I. 0,23575 Gramm der Substanz lieferten 0,07725 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 19,26 % Baryum.

II. 0,3555 Gramm der Substanz gaben 0,117 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 19,32 % Baryum.

Nach dem Baryumgehalt musste man auf Stearinsäure schliessen, da zwei Moleküle derselben zur Sättigung 19,4 % Baryum erfordern. Zur weiteren Charakterisirung schied ich aus der Baryumverbindung mittelst Salzsäure die Fettsäure wieder ab und bestimmte den Schmelzpunkt, welcher zwischen 67° und 68° lag; ein Beweis, dass Stearinsäure in der That vorhanden war.

Zu dem Filtrate des ersten Niederschlages wurden wieder 25 ccm der alkoholischen Baryumacetatlösung hinzugesetzt und der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen und getrocknet. Die von dem bei 60° getrockneten fettsauren Baryum ausgeführten Bestimmungen ergaben:

I. 0,164 Gramm der Substanz lieferten 0,0585 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 20,92 % Baryum.

II. 0,1865 Gramm der Substanz gaben 0,0665 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 20,96 % Baryum.

Zu dem Filtrate des zweiten Niederschlages wurden abermals 25 ccm der alkoholischen Baryumacetatlösung hinzugefügt und der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen und bei 60° getrocknet. Die Baryumbestimmungen gaben folgende Resultate:

I. 0,235 Gramm der Substanz gaben 0,08375 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 20,95 % Baryum.

II. 0,1975 Gramm der Substanz gaben 0,0705 schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 20,98 % Baryum.

Nach dem Baryumgehalt der zweiten und dritten Fällung konnte auf Palmitinsäure geschlossen werden, da die zur Sättigung von zwei Molekülen derselben erforderliche Baryummenge 21,13 % beträgt. Die zweite und dritte Fällung stimmten in den erhaltenen Resulaten ziemlich überein, sie wurden deshalb vereinigt und durch Zusatz von Salzsäure die Fettsäure abgeschieden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 61°. Mithin musste angenommen werden, dass die vorliegende Säure in der That Palmitinsäure war.

Die vorhererwähnte ätherische Lösung der ungesättigten Fettsäuren wurde zur Trockene eingedampft. Nachdem der feingepulverte Rückstand in Wasser suspendirt war, wurden die Säuren, welche eine braune Flüssigkeit bildeten, durch Salzsäure abgeschieden, in Aether gelöst, mit Wasser einigemal geschüttelt und der Aether wieder verjagt. Zu den Säuren, welche in Hundert Gramm Alkohol und zehn Gramm Wasser gelöst waren, wurde eine gesättigte alkoholische (10 Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) Baryumacetatlösung hinzugesetzt und der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen. Da das fettsaure Baryum ziemlich braun gefärbt war, wurde dasselbe mehrmals in heissem Ather, bei dessen Verdunsten das Salz sich jedesmal weniger gefärbt ausschied, gelöst. Die Versuche, das Salz farblos zu erhalten, waren resultatlos. Die von dem bei 60° getrockneten fettsauren Baryum ausgeführten Bestimmungen ergaben:

I. 1,15675 Gramm der Substanz lieferten 0,3845 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 19,54 % Baryum.

II. 0,847 Gramm der Substanz gaben 0,2805 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 19,47 % Baryum.

Die erhaltenen Zahlen zeigen eine völlige Uebereinstimmung mit dem für ölsauren Baryt berechneten Baryumgehalt von 19,59 %. Zur weiteren Charakterisirung der gefundenen Verbindung wurde eine Schmelze mit Aetzkali ausgeführt. Die Einwirkung des Aetzkalis dauerte fünfzehn Minuten. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und Salzsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt, worauf sich eine gefärbte feste Masse, welche von dem anhaftenden Wasser befreit wurde, abschied. Nach mehrmaligem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser, wurde durch Umkrystallisation aus Alkohol ein ziemlich farbloses Produkt erhalten. Dasselbe lieferte, in alkoholischer Lösung mit einer gesättigten alkoholischen (10 Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) Baryumacetatlösung gefällt, einen Niederschlag, der nach längerem Trocknen bei 60 ° folgenden Baryumgehalt zeigte:

I. 0,10675 Gramm der Substanz gaben 0,0385 Gramm schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 21,2 % Baryum.

II. 0,11275 Gramm der Substanz lieferten 0,04 schwefelsaures Baryum. Diesem entspricht ein Gehalt von 21,19 % Baryum.

Dieses Salz zeigte demnach eine volle Uebereinstimmung mit dem für palmitinsaures Baryum berechneten Werthe von 21,13 % Baryum und da der Schmelzpunkt der aus dem Salze freigemachten Säure zwischen 60 ° bis 61 ° gefunden wurde, liegt hier Palmitinsäure vor.

Das beim ersten Abscheiden der Säure zurückbleibende saure Wasser wurde mit Kalilauge neutralisirt, zur Trockene eingedampft und ein Theil der Substanz mit Arsenigsäureanhydrid im Reagensglase erhitzt. Es trat der Geruch nach

Kakodyl auf: ein Zeichen, dass Essigsäure oder essigsaure Salze zugegen waren. Die Schmelze bestätigte also die Annahme, dass Oelsäure im Petroleumätherauszug sich vorfand, denn dieselbe zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali in Palmitinsäure und Essigsäure.

Eine Schmelze des reinen Petroleumätherauszuges mit Soda und Salpeter gab, nachdem die Lösung mit Salpetersäure angesäuert war, mit Ammoniummolybdat einen gelben körnigen Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat, welcher die Anwesenheit von Phosphorsäure bedingt.

Fasst man die Resultate dieser Untersuchungen kurz zusammen, so sind als Bestandtheile des Petroleumätherauszuges der Samen zu nennen: „Cholesterin, Glycerin, Arachinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und Phosphorsäure." Das Cholesterin kommt frei in den Samen vor, ebenso ein Theil der Fettsäuren. Da die Phosphorsäure nicht von anorganischen Verbindungen herrühren kann, so ist demnach das Vorhandensein von Lecithin als wahrscheinlich anzusehen.

Nachdem die zerkleinerten Samen vollständig mit Petroleumäther ausgezogen und wieder getrocknet waren, wurden dieselben so lange mit Alkohol extrahirt, bis letzterer farblos abfloss. Der grösste Theil des Alkohols wurde abdestillirt und die letzten Spuren auf dem Wasserbade verjagt. Der so gewonnene alkoholische Extrakt wurde mit Aether am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, die ätherischen Auszüge vereinigt und ein Theil des Aethers abdestillirt, während der andere der Verdunstung überlassen wurde, wobei sich keine Krystalle von Phytolaccin ausschieden. Claasen erhielt hier seidenglänzende Krystalle. Nachdem das ätherische Extrakt mehrmals mit Wasser ausgekocht und das sauerreagirende Wasser mit Aether ausgeschüttelt war, wurde der Aether abdestillirt und eine gelblich gefärbte amorphe Masse, Phytolaccin, welche sich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löste, blieb

zurück. Um das Phytolaccin rein zu erhalten, versuchte ich es zu sublimiren, welches indessen nicht gelang. Die alkoholische Lösung wurde daher mit einem alkoholischen Bleiacetat versetzt, der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen, in einem Gemisch von zwei Theilen Alkohol und einem Theil Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, um sämmtliches Blei zu fällen. Nach Entfernung des Schwefelbleies und des Schwefelwasserstoffs wurde die Lösung filtrirt, bis zur Syrupkonsistenz eingedampft und wenig Alkohol hinzugesetzt. Bei dem Verdunsten des Alkohols schieden sich keine Krystalle aus.

Das sauer reagirende Wasser, welches ich mit Aether ausgeschüttelt hatte, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft. Es zeigte dieselben Reaktionen wie das später beschriebene Phytolaccin und gab mit Phenylhydracin ein Glukosazon, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 202° lag. Die Lösung zeigte im Polarisationsapparat eine Rechtsdrehung von vier Minuten.

Das Phytolaccin, eine gelbbraune gummiartige Masse, ist frei von Stickstoff, gab, in verdünntem Alkohol gelöst, mit den meisten Alkaloidreagentien schwache Niederschläge, mit Eisenchlorid einen grünen, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, mit Kalilauge eine blutrothe Färbung, reduzirt Gold- und Platinchloridlösung, Phosphormolybdänsäure, Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazinlösung.

Gleichfalls wurden aus der Wurzel nach der Methode von Preston geringe Mengen von Phytolaccin, welches dieselben Reaktionen zeigte, dargestellt.

Die von dem bei 70° getrockneten Phytolaccin ausgeführten Elementaranalysen gaben:

I. 0,12975 Gramm der Substanz lieferten 0,0685 Gramm Wasser gleich 5,86 % Wasserstoff und 0,3135 Gramm CO^2 gleich 65,89 % Kohlenstoff.

II. 0,12425 Gramm der Substanz gaben 0,0665 Gramm Wasser gleich 5,94 % Wasserstoff und 0,30075 Gramm CO^2 gleich 66,01 % Kohlenstoff.

Ein Theil des Phytolaccins wurde mit Aetzkali in einer Silberschale geschmolzen. Nachdem letzteres ungefähr zehn Minuten eingewirkt hatte und die braune Farbe der Schmelze in eine hellgelbe übergegangen war, wurde die erkaltete Masse in Wasser aufgelöst, Schwefelsäure im Ueberschuss hinzugesetzt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und Eisenchlorid hinzugesetzt; es trat eine blaugrüne Färbung ein, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron in eine rothe überging. Die Reaktion bestätigte die Anwesenheit von Protocatechusäure.

Einen anderen Theil des Phytolaccins kochte ich mehrere Tage am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Kochen schied sich ein rother amorpher Körper aus, welcher in Alkohol und ätzenden Alkalien löslich war. Die von dem ausgeschiedenen Körper befreite Lösung reduzirte, nachdem die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung entfernt war, alkalische Kupferlösung.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate meiner Versuche über die Bestandtheile der Früchte von Phytolacca decandra berechtigen zu folgenden Schlussfolgerungen:

I. Die in den Beeren von Phytolacca dec. enthaltenen Farbstoffe, sowohl der in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche violette, als auch der in Wasser und Alkohol lösliche rothe Farbstoff bilden eine amorphe Masse, welche Stickstoff enthält und nur schwierig von den anorganischen Bestandtheilen befreit werden kann. Beide Farbstoffe sind in Methyl-Amylalkohol, absolutem Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Ein Tropfen Salzsäure oder

Schwefelsäure erzeugt in der Farbstofflösung dieselbe Farbintensität wie ein Tropfen Kalilauge oder Ammoniak, während bei weiterem Zusatz der Basen eine grünliche Färbung entsteht und bei weiterem Zusatz der Säuren die Färbung die ursprüngliche bleibt. Bei der Behandlung des violetten Farbstoffes, welcher der Träger des charakteristischen Absorptionsbandes im Grün ist, mit Kalilauge resp. Ammoniak verschwindet im Spektrum das Band und die orangenfarbigen, gelben, grünen und ein Theil der blauen Strahlen treten mehr hervor; während bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure das Band und die blauen bis violetten Strahlen deutlicher erscheinen. In chemischer Beziehung ist der Farbstoff aufzufassen als ein den Charakter eines Glycosids tragenden Körpers, veranlasst vielleicht durch das Vorhandensein eines Gerbstoffmoleküls, wofür die bei der Einwirkung von Zinkstaub erhaltenen Resultate sprechen.

II. Die in dem Fruchtfleisch der Beeren in geringer Menge enthaltene sog. Phytolaccasäure, deren Schmelzpunkt bei 201° liegt, ist von gelblichweisser Farbe und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Dieselbe ist in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aceton und alkoholischem Wasser löslich, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ameisensäure, Aether und Benzol unlöslich, frei von Stickstoff und reduzirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung. In dem Fruchtfleisch befinden sich neben der Phytolaccasäure Essigsäure, Zitronensäure und geringe Mengen Weinsäure.

III. Das in den Samen der Beeren enthaltene Phytolaccin ist eine gelbbraune gummiartige amorphe Masse, welche in Aether, Alkohol und kochendem Wasser löslich und frei von Stickstoff ist. Dasselbe giebt mit den meisten Alcaloidreagentien schwache Niederschläge, mit Eisenchlorid einen grünen, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, mit Kalilauge eine blutrothe Färbung und reduzirt Phosphor-

molybdänsäure, Gold- und Platinchloridlösung, alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung. In chemischer Hinsicht ist es als ein gerbstoffartiger Körper, welcher 65,95% Kohlenstoff, 5,90% Wasserstoff und 28,15% Sauerstoff enthält, zu betrachten.

IV. Das grünlichgefärbte und dickflüssige Fett des Samens enthält freies Cholesterin, welches die Formel $C^{26}H^{44}O^3$ hat und bei 287° schmilzt. Ferner finden sich im Fett freie Oelsäure, Glycerin, Stearin-, Palmitin- und Phosphorsäure. Palmitin- und Stearinsäure sind als Glycerinester vorhanden. Da die Phosphorsäure nicht von anorganischen Verbindungen herrühren kann, so ist das Vorhandensein von Lecithin als wahrscheinlich anzusehen.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Hofrath Prof. Dr. A. Hilger, sowie

Herrn Prof. Dr. E. Wiedmann

spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus für das grosse Interesse, welches dieselben meinen Arbeiten entgegenzubringen die Freundlichkeit hatten.